

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001316466
PUBLICATION DATE : 13-11-01

APPLICATION DATE : 10-05-00
APPLICATION NUMBER : 2000136746

APPLICANT : TOYO INK MFG CO LTD;

INVENTOR : IKEDA RYOHEI;

INT.CL. : C08G 63/87 C08G 63/12 C12N 9/20

TITLE : PRODUCTION METHOD OF POLYESTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a branched polyester having excellent solubility in various organic solvents, which is possible to be synthesized under moderate conditions and does not cause gelation thereof.

SOLUTION: A production method of the polyester comprises reacting a dicarboxylic acid or its derivatives, compound having at least three hydroxyl groups in a molecule and a monocarboxylic acid in the presence of a hydrolytic enzyme.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316466

(P2001-316466A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int. CL⁷

識別記号

F I

予-マ3-ト* (参考)

C 0 8 G 63/87

C 0 8 G 63/87

4 B 0 5 0

63/12

63/12

4 J 0 2 9

C 1 2 N 9/20

C 1 2 N 9/20

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-136746 (P2000-136746)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22) 出願日 平成12年5月10日 (2000. 5. 10)

(72) 発明者 小林 四郎

大阪府枚方市御殿山南町4-4311

(72) 発明者 宇山 浩

滋賀県大津市本堅田4-16-6-404

(72) 発明者 池田 良平

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 穏和な条件で合成でき、ゲル化を生じることがなく、各種有機溶剤に対する溶解性に優れた分岐状のポリエステルを提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物、およびモノカルボン酸を加水分解酵素の存在下で反応させるなるポリエステルの製造方法。

(2)

特開2001-316466

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物、およびモノカルボン酸を加水分解酵素の存在下で反応させるポリエステルの製造方法。

【請求項2】加水分解酵素がリパーゼである請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物がグリセリンである請求項1または2記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物、およびモノカルボン酸からなるポリエステルに関する。更に詳しくは、本発明は塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ原材料、塗料原材料等として有用なポリエステルに関する。

【0002】

【従来の技術】塗料やインキに使用される樹脂は、もともと植物や動物から得られる油脂や漆などの天然物そのものが、あるいはこれらを加工したものが使用されていた。しかしながら、19世紀の後半における有機化学のめざましい発展に伴い、20世紀に入ってから合成樹脂が塗料やインキ工業で多く使用されるようになってきた。そして20世紀末の今日、われわれは二酸化炭素の増加などの地球環境問題や石油資源の枯渇などの資源問題に直面しており、今後の塗料やインキなどに使用する樹脂などの材料のありかたを考えた場合、新しい技術革新とともに先人の利用した天然物の利用に学ぶことが必要とされている。

【0003】油脂を変性させた樹脂であるスタンド油やボイル油は、古くより塗料やインキの原料に使用されてきた。スタンド油は亜麻仁油等の不飽和油脂を270～320℃に加熱して重合させた樹脂であり、ボイル油は半乾性油ないし乾性油をマンガン塩等の金属ドライヤーの存在下、空気を吹き込みながら100～150℃に加熱して酸化重合を行って形成した樹脂である。しかしながら、これら樹脂の製造にあたっては、加熱によるエネルギーの消費や合成装置の問題が、あるいは樹脂の着色や重合のコントロールが難しく樹脂構造を明確にコントロール出来ない等の問題点があり、新規な製法等による樹脂物性の改善が望まれていた。本発明は、油脂を原料として用いて簡便且つ穏和な条件における油脂類の変性を提供し、塗料やインキなどの塗膜形成材料として有用な樹脂を得ることに関する。

【0004】一方、生体が産出する酵素を触媒として用いて、穏和な条件下で行う地球環境問題あるいは資源エネルギー問題に対応したポリエステルの合成としては、本発明者による特開平10-195185号公報による

方法があるが、当該方法で得られるポリマーは、ゲル状のポリエステルを与えることがあり、従って溶剤に対する溶解性にも乏しくなり、塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ原材料、塗料、生分解性ポリマー等の原材料として有用なポリエステルとしてのハンドリングに乏しなる向上が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明は、穏和な条件で合成でき、かつ、ゲル化を生じることがない分岐状のポリエステルを与え、各種有機溶剤に対する溶解性に優れ、塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ原材料、塗料、生分解性ポリマー等の原材料として有用なポリエステルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物、およびモノカルボン酸を加水分解酵素の存在下で反応させるポリエステルの製造方法に関する。

【0007】また、本発明は、加水分解酵素がリパーゼである上記ポリエステルの製造方法に関する。

【0008】また、本発明は、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物がグリセリンである上記ポリエステルの製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるジカルボン酸は、加水分解酵素と反応するものであれば特に制限はないが、例えば、シトラコン酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸ジグリコール酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントラカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサ-3, 5-ジエン-1, 2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸等を挙げることができる。

【0010】本発明において用いられるジカルボン酸誘導体は、加水分解酵素と反応するものであれば特に制限はないが、例えば、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジフェ

(3)

特開2001-316466

3

4

ニル、シユウ酸ジビニル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジフェニル、コハク酸ジビニル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、マロン酸ジビニル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジフェニル、アジピン酸ジイソプロベニル、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジフェニル、セバシン酸ジビニル、セバシン酸ジイソプロベニル等の脂肪酸ジカルボン酸誘導体、フタル酸ジメチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジビニル等の芳香族ジカルボン酸誘導体、無水フタル酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物等のポリカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【0011】本発明において用いられる1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物としては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロールベンゾグアナミン等を挙げることができる。

【0012】本発明において用いられるモノカルボン酸は、例えば、油脂の構成成分である脂肪酸のことであり、直鎖または分岐状の1個のカルボン酸である。好ましくは、炭素数4以上、好ましくは8以上が、溶解性のために好ましい。

【0013】モノカルボン酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等のような飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等のような不飽和脂肪酸等が挙げられる。

【0014】1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物およびモノカルボン酸は、植物や動物より得られる脂肪酸とグリセリンとからなるグリセリドを加水分解したものをそのまま使用してもよい。このような植物油脂の例としては、アマニ油、桐油、サフラワー油、ヒマワリ油などの乾性油、綿実油、ナタネ油、コメ油、大豆油、トール油などの半乾性油、ヤシ油、パーム油、ヒマシ油などの不乾性油等を、動物油脂の例としては、魚油(イワシ油など)、肝油(たら油、サメ油、イカ油など)、海獣油(鯨油、イルカ油など)が挙げられる。

【0015】本発明は、加水分解酵素が触媒するエステル合成反応を利用することを特徴としている。従って、本発明に使用される加水分解酵素は、エステル合成反応を触媒するものであればとくに制限はないが、例えばカルボキシエステラーゼ、リパーゼ、ホスホリパーゼ、ア

セチルエステラーゼ、ベクテンエステラーゼ、コレステロールエステラーゼ、タンナーゼ、モノアシルグリセロールリパーゼ、ラクトナーゼ、リボプロテインリパーゼ等のEC(酵素番号)3.1群(丸尾・田宮監修「酵素ハンドブック」朝倉書店(1982)等参照)に分類されるエステラーゼ、グルコシダーゼ、ガラクトシダーゼ、グルクロニダーゼ、キシロシダーゼ等のグリコシル化合物に作用するEC3.2群に分類される加水分解酵素、エポキシヒドラーゼ等のEC3.3群に分類される加水分解酵素、アミノペプチダーゼ、キモトリプシン、トリプシン、プラスミン、スブチリシン等のペプチド結合に作用するEC3.4群に分類される加水分解酵素、プロレチンヒドラーゼ等のEC3.7群に分類される加水分解酵素等を挙げることができる。

【0016】上記エステラーゼのうち、グリセロールエステルを加水分解し脂肪酸を遊離する酵素をとくにリパーゼと呼ぶが、リパーゼは収率良くエステル合成反応を触媒し、さらに安価に入手できるなどの利点がある。従って、本発明においてもリパーゼを用いることが好ましい。

【0017】リパーゼには種々の起源のものを使用できるが、好ましいものとして、シュードモナス(*Pseudomonas*)属、アルカリゲネス(*Alcaligenes*)属、アクロモバクター(*Achromobacter*)属、キャンディダ(*Candida*)属、アスペルギルス(*Aspergillus*)属、リゾプス(*Rhizopus*)属、ムコール(*Mucor*)属等の微生物から得られるリパーゼ、植物種子から得られるリパーゼ、動物組織から得られるリパーゼ、さらに、パンクレアチン、ステアプシン等を挙げることができる。このうち、シュードモナス属、キャンディダ属、アスペルギルス属、リゾプス属の微生物由来のリパーゼを用いることが望ましい。具体例として、シュードモナス フルオレッセンス(*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス セバシア(*Pseudomonas sebasia*)、キャンディダ アンタールクティカ(*Candida antarctica*)、キャンディダ ルゴザ(*Candida rugosa*)、アスペルギルス ニガー(*Aspergillus niger*)、リゾプス デレマー(*Rhizopus delemar*)、リゾプス ジャポニクス(*Rhizopus japonicus*)等の由来のものを挙げることが出来る。特にキャンディダ アンタールクティカ由来のリパーゼを用いることが好ましい。また、本発明においては2種類以上の加水分解酵素を混合して用いても良く、また、酵素の安定化や反応後の回収を容易にするために、公知の方法で固定化した酵素を用いることも可能である。

【0018】本発明において、必要に応じて溶媒を用いることができる。溶媒としては加水分解酵素の活性を妨げないものが好ましいが、例えば、脂肪酸炭化水素溶媒であるヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、芳香族炭化水素溶媒であるベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、ア

(4)

特開2001-316466

5

ニソール、ハロゲン化炭化水素溶媒であるクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、エーテル系溶媒であるジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、極性溶媒であるイソプロパノール、1-アミルアルコール、アセトニトリル、酢酸エチル等が挙げられる。

【0019】本発明においては、縮合反応の副生物として低分子化合物が生成するが、反応を促進するためには、この副生物を反応系から迅速に除去する方法を用いても何ら問題はない。副生物を反応系から除去するには、副生物が蒸気状態で存在する条件を用い、その蒸気状態の副生物を不活性ガスとともに反応系から流出させるか又は蒸留塔により反応系外へ流出させることができる。また、副生物を反応系から除去する為に、反応を減圧下に行って副生物を取り除くこともできる。

【0020】本発明において、油脂類とジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体と油脂が固体または液体の状態を維持し、且つ、固体である加水分解酵素と分散状態を維持して問題はない。

【0021】本発明において、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体：1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物：モノカルボン酸のモル比は、1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物の数によって異なるが、(1~10)：(1~10)：(1~10)の範囲が好ましく、さらに好ましくは(1~3)：(1~3)：(1~3)が望ましい。

【0022】反応温度は酵素の失活しない範囲である-10~150℃が好ましく、さらに好ましくは10~100℃が望ましい。

【0023】本発明において、加水分解酵素の添加量は、用いる加水分解酵素のエステル合成能により適宜加減すれば良いが、好ましくはジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体と1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物とモノカルボン酸との合計した量に対し0.01~1000重量%、さらに好ましくは0.1~200重量%とすれば良い。

【0024】本発明において得られるポリエステルは、GPCより求めたポリスチレン換算の分子重で300~300,000、通常は500~100,000の範囲である。

【0025】本発明では1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物が原料成分として使用されるが、本発明の方法においては1分子中に水酸基を3個以上含有する化合物の全ての水酸基がエステル化反応に預かることがない場合、このポリマー中に残存する水酸基の反応性を利用して、例えばイソシアネートやエポキシと反応させることによるポリマーの修飾や硬化反応が可能である。また、本発明において脂肪酸成分に不飽和の脂肪酸を使用

6

した場合、または不飽和脂肪酸を含む油脂を使用した場合は、樹脂に組み込まれた脂肪酸の不飽和基の反応性を利用して、例えば加熱による架橋、光による架橋、U-照射による架橋、電子線およびγ線による架橋反応等を利用して硬化させることが可能である。また、金属ドライヤー触媒による室温あるいは過熱下における硬化反応も可能である。

【0026】本発明で得られる樹脂は分岐状のポリエステルであり、各種の溶媒、例えばクロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クロロベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、トルエン、キシレンに可溶であり、ハンドリングが優れている。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)セバシン酸ジビニル0.51グラム(2mmol)、グリセリン0.18グラム(2mmol)、リノール酸0.56グラム(2mmol)にリパーゼ(キャンディダ アンタラクティカ由来)100ミリグラムを加えた。これをアルゴン雰囲気下60℃で2時間攪拌した。その後THFを加えて生成ポリマーを溶解させ、濾過により酵素を除去した。濾液を減圧下に濃縮してTHFを除去した後、水：メタノール=5：95混合溶液を加えて超音波処理し、これを遠心分離して沈殿物を得、真空下乾燥した(収量0.61グラム(収率58%))。このもののGPC分析よりポリスチレン換算で求めた数平均分子量(Mn)は4700、分子量分布(Mw/Mn)は1.4であった。このものの不飽和脂肪酸の導入率をプロトンNMRより求め、不飽和脂肪酸/セバシン酸の割合(A/S)、不飽和脂肪酸/グリセリンの割合(A/G)として算出したところ、A/S=1.1、A/G=1.3であった。得られたポリエステルは、淡黄色粘稠な樹脂であり、原料と比較して特に着色は進行していなかった。さらにこの樹脂はクロロホルム、THF、DMSO、DMFに可溶であった。

(実施例2~25)実施例2~25は、実施例1の操作において対応する条件を変えて実験を行った。また、オレイン酸とリノレン酸は2mmolを使用した。結果を表1に記した。なお、実施例7、21、25は減圧下(20torr)で反応を行い、実施例15、16、17では、反応時間をそれぞれ48時間、72時間、168時間に延長して実施し、実施例18、19、20ではトルエンのそれぞれ1mL、2mL、5mLの存在下で実施した。また、いずれの樹脂も淡黄色粘稠な樹脂であり、原料と比較して特に着色は進行していなかった。

【0028】

【表1】

(5)

特開2001-316466

7

8

実施例	原料名	原料量 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	収率 (%)	Mn	Mw/Mn	η _{sp} /C	η _{sp} /C	その他の条件
2	オレフィン	100	45	2	23	3200	1.5	0.92	1.1	
3	"	100	60	2	54	5300	1.6	0.93	1.1	
4	"	100	75	2	74	6800	2.0	0.95	0.78	
5	"	100	90	1	42	3700	1.2	2.7	1.7	
6	"	100	90	3	57	4300	1.3	0.98	0.75	
7	"	100	90	2	77	7500	6.1	0.91	0.94	200°C下で反応
8	リブレン	60	60	2	42	6500	1.3	0.93	1.0	
9	"	100	90	2	58	4700	1.4	1.1	1.2	
10	"	150	90	2	48	4600	1.4	1.0	1.3	
11	"	108	45	2	26	3800	1.2	1.2	1.2	
12	"	108	75	2	74	6100	1.9	1.1	1.3	
13	"	109	90	1	29	3900	1.3	2.4	2.0	
14	"	108	90	3	19	5300	1.7	0.18	0.29	
15	"	100	90	2	59	5300	1.8	0.88	1.1	反応時間40h
16	"	100	90	2	67	5900	2.1	0.88	1.0	反応時間72h
17	"	100	90	2	63	5900	2.1	0.88	1.0	反応時間168h
18	"	100	90	2	62	4700	1.4	1.0	1.2	140°C下で反応
19	"	100	90	2	78	5900	1.9	0.87	1.0	140°C下で反応
20	"	100	90	2	57	3400	1.5	0.88	1.1	140°C下で反応
21	"	100	90	2	77	8500	2.3	0.96	1.1	200°C下で反応
22	リブレン	100	45	2	47	3400	1.6	0.98	1.3	
23	"	100	60	2	58	5800	1.4	1.0	1.3	
24	"	100	75	2	75	8400	1.9	1.0	1.2	
25	"	100	90	2	71	8800	2.4	1.1	1.3	200°C下で反応

【0029】以上の実施例より、得られるポリエステルは、製造方法の違いによって分子重や構造が異なることが明らかとなった。

【0030】

*

【発明の効果】本発明により、穏和な条件で合成でき、ゲル化を生じることがなく、各種有機溶剤に対する溶解性に優れた分岐状のポリエステルが得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B050 CC07 CC10 LL05
 4J029 AA01 AB04 AE11 AE18 CA00
 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06
 CB04A CB05A CB06A CC04A
 CC05A CC06A CD03 CC05
 DA03 FB01 FB02 FC03 FC36

BEST AVAILABLE COPY